

⑪ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—105936

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 29 D 23/03  
B 65 D 1/00

識別記号

庁内整理番号  
7005—4F  
6862—3E

⑬ 公開 昭和56年(1981)8月22日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 耐ガス透過性に優れた多層容器およびその製造法

① 特 願 昭55—8202

② 出 願 昭55(1980)1月25日

⑦ 発 明 者 奥平正  
大津市本堅田町1300番地の1

⑦ 発 明 者 壺井亜紀夫  
大津市本堅田町1300番地の1

⑦ 発 明 者 杉原重治

⑦ 発 明 者 大津市真野大野町618番地の8  
浜与志久

⑦ 発 明 者 大津市本堅田町1300番地の1

⑦ 発 明 者 原護  
大津市雄琴千野町字奥の谷1307  
番地の17

① 出 願 人 東洋紡績株式会社  
大阪市北区堂島浜二丁目2番8  
号

明 細 書

1. 発明の名称

耐ガス透過性に優れた多層容器およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 2種以上の熱可塑性樹脂からなる多層構造を有する容器であつて、最内層がエチレンテレフタレートの主たる繰り返し単位とする固有粘度0.55以上の熱可塑性ポリエステル樹脂、外層がメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂から構成され、かつ容器の肉薄部分が少くとも一方向に配向されていることを特徴とする耐ガス透過性に優れた多層容器。

2. 最内層がエチレンテレフタレートの主たる繰り返し単位とするポリエステル樹脂、外層がメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂から構成された多層構造を有する容器前駆成形体を形成し、次いで該容器前駆成形体を、その温度が最内層を構成するポリエステル樹脂の  $T_g + 15^\circ\text{C}$  ( $T_g$  : ガ

ラス転移温度) から  $2(T_g) + 15^\circ\text{C}$  までの温度範囲で、たて方向に1~4倍、よこ方向に2~7倍(容器よこ方向の周長倍率)延伸することを特徴とする耐ガス透過性に優れた多層容器の製造法。

3. 延伸を2軸延伸吹込成形で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の製造法。

4. 容器前駆成形体を面積倍率(たて方向の延伸倍率×よこ方向の延伸倍率)で5倍以上延伸することを特徴とする特許請求の範囲第2項または第3項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐ガス透過性に優れ、かつ透明度の高い多層容器およびその製造法に関するものであり、更に詳しくは2種以上の熱可塑性樹脂からなる多層構造を有する容器であつて、最内層が熱可塑性ポリエステル樹脂、外層がメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂から構成され、且つ容器の肉薄部分が少くとも一方向に配向されていることを特徴とする多層容器およびその製造法に関する。

従来、ポリエチレンテレフタレートを主体とす

る熱可塑性ポリエステル樹脂は、その素材の優れた力学的性質、耐ガス透過性、耐薬品性、保香性、衛生性などに着目されて各種の容器、フィルム、シートなどに加工され、包装材料として広範に利用されている。特に近年、ブロー成形技術ことに2軸延伸吹込成形技術の向上によりびんや缶といった中空容器としての利用も目覚ましいものがある。然しながらポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエステル樹脂からなる2軸配向した容器とて万全の性能を具備しているわけではなく、特に充填する内容物がガス遮断性を要求する食品の容器としては、その酸素に対するガスバリアー性能の不足から不適当であつた。

これまで、高いガスバリアー性の機能を有する熱可塑性樹脂としてエチレン-酢酸ビニル共重合体、けん化物やスチレン-アクリロニトリル共重合体等が知られているが、それぞれの単体からなる容器は衝撃抵抗に乏しかつたり、あるいは衛生性といった観点から実用化困難であつた。

本発明者らは、熱可塑性ポリエステル樹脂がも

- 8 -

つ優れた力学的性質、透明性、耐薬品性、衛生性等の物性を何ら損うことなく酸素ガスに対する遮断性を付与した容器を提供するべく鋭意研究を重ねた結果、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂(以下SM樹脂と略記)との複合化により得られた多層構造を有する容器前駆成形体(以下多層バリソンと略記)を特定の温度で、特定の割合に延伸すると優れたガスバリアー性と高い透明度を有する容器が得られることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は2種以上の熱可塑性樹脂からなる多層構造を有する容器であつて、最内層がエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とする固有粘度0.55以上の熱可塑性ポリエステル樹脂、外層がSM樹脂から構成され、かつ容器の肉厚部分が少くとも一方向に配向されていることを特徴とする耐ガス透過性に優れ、且つ透明度の高い多層容器、および最内層がエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル樹脂、外層がSM樹脂から構成された多層バリソンを形成し、次いで該容器前駆成形体を、その温

- 4 -

度が最内層を構成するポリエステル樹脂の $T_g + 1.5^\circ\text{C}$ ( $T_g$ : ガラス転移温度)から $2(T_g) + 1.5^\circ\text{C}$ までの温度範囲で、たて方向に1~4倍、よこ方向に2~7倍(容器よこ方向の周長倍率)延伸することを特徴とする耐ガス透過性に優れ、且つ透明度の高い多層容器の製造法に関するものである。

本発明でいうポリエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂とは、通常酸成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上がテレフタル酸であり、グリコール成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上がエチレングリコールであるポリエステルを意味し、残部の他の酸成分としてイソフタル酸、ジフェニルエーテル4,4'-ジカルボン酸、ナフタレン1,4-または2,6-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、デカン1,10-ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、また他のグリコール成分としてプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレング

- 5 -

リコール、シクロヘキサンジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、またはオキシ酸としてp-オキシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸等を含有するポリエステル樹脂を意味する。また2種以上のポリエステルのブレンドによりエチレンテレフタレートが上記範囲となるブレンドであつてもよい。

なお、本発明におけるポリエステル樹脂は必要に応じて着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、熱酸化劣化防止剤、抗菌剤、滑剤などの添加剤を適宜の割合で含有させることが出来る。

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂の固有粘度は0.55以上有することが必要であり、更に好ましくは0.65~1.4である。

固有粘度が0.55未満では、容器の前駆成形体であるバリソンが透明な非晶質状態で得られることが困難となる他、得られる容器の機械的強度も不十分となる。

また、本発明に使用されるSM樹脂は、メタキ

- 6 -

シリレンジアミン、もしくはメタキシレンジアミンと全量の80%以下のパラキシレンジアミンを含む混合キシレンジアミンと、炭素数が6〜10個の $\alpha, \omega$ -脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位を分子鎖中に少くとも70モル%含有した重合体である。

これらの重合体の例としてはポリメタキシレンジアジパミド、ポリメタキシレンジセバミド、ポリメタキシレンジスベラミド等のような単独重合体、およびメタキシレン/パラキシレンジアジパミド共重合体、メタキシレン/パラキシレンビメラミド共重合体、メタキシレン/パラキシレンジアセラミド共重合体等のような共重合体、ならびにこれらの単独重合体または共重合体の成分とヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ピペラジンのような脂環式ジアミン、パラ-ビス-(2-アミノエチル)ベンゼンのような芳香族ジアミン、テレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸、 $\epsilon$ -カプロラクタムのようなラクタム、 $\gamma$ -アミノヘブタン酸のような $\omega$ -アミ

- 7 -

少くとも一軸方向に配向されていることが必要であり、かかる容器を得るにはパリソンを少くとも一軸方向に延伸する必要がある。

従来、高ガスバリアー性樹脂として公知のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を用いる場合は、それ自体が結晶性樹脂であるためパリソン成形時に失透が生じ透明性が著しく低下する。もちろん延伸により薄層化すれば透明性は向上するものの、延伸されない部分たとえばびんの底部は、失透した状態で残るので外観上好ましくない。

また、ステレン-アクリロニトリル共重合体を用いた場合は、それ自身が非晶性樹脂であるため成形時に失透することはないが、そのガラス転移温度が高いためポリエステル樹脂に適した延伸温度下では充分延ばされないという欠点をもっている。更に非晶性樹脂であるため延伸を施しても配向結晶化を誘起しないため、残存延伸応力により容器が変形するという欠点も有している。

これらの樹脂に対し、SM樹脂自体本来は結晶性樹脂であるが、比較的T<sub>g</sub>が高いため、溶融状

- 9 -

ノカルボン酸、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等とを共重合した共重合体等が挙げられる。上記の共重合体においてパラキシレンジアミンは全キシレンジアミンに対して80%以下であり、またキシレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位は分子鎖中において少くとも70モル%以上である。またこれらのポリマーにたとえばナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12等の重合体、帯電防止剤、滑剤、耐ブロッキング剤、安定剤、染料、顔料等を含有してもよい。

SM樹脂自体本来は非晶状態では脆いため、相対粘度で1.5以上、更に好ましくは2.0以上有することが必要である。

本発明において、優れたガスバリアー性と高い透明性を有する容器を得るためには、容器前駆成形体である多層パリソンでかなりの透明性を保持する必要がある他、かかる容器を構成する肉薄部分(主として胴部分)の前記樹脂成分がいずれも

- 8 -

瓶からの急冷処理により非晶化されやすく透明性の良好なパリソンが得られると共に、そのT<sub>g</sub>がポリエステル樹脂のT<sub>g</sub>とほぼ等しいことからポリエステル樹脂の延伸条件下で延伸による配向結晶化が充分に誘起され、前記高ガスバリアー性樹脂と異なつて優れた透明性、ガスバリアー性、熱安定性等を有する商品価値の高い容器を得ることができる。

配向の程度は容器の肉薄部分において、厚み方向と平面方向の屈折率の差を測定することにより検知され、優れたガスバリアー性と高い透明性を期待するならば、上記屈折率の差が0.02以上、更には0.05以上であることが好ましい。屈折率の差が0.02以下では充分な力学的性質やガスバリアー性の向上が期待出来ないほか層間の接着力も低下する。

配向の程度を屈折率により測定することが困難な場合は機械的性質の異方性等により検知することも出来る。

本発明における容器は、従来の容器製造方法に

- 10 -

準じて製造することが出来るが、特に特定温度下2軸延伸吹込成形法により効率よく得られる。

本発明を2軸延伸吹込成形法で行う場合、多層パリソンを延伸温度に加熱し、吹込金型内で軸方向に移動するロッドと圧縮気体の吹込みにより膨張延伸させて容器を成形する。多層パリソンは通常の射出成形機または複数個の溶融射出装置を有する成形機により、内層から順次段階的に成形することにより得るかあるいは多層押出成形機により成形した多層構造を有するパイプの一端を有底化すること等によつて得られる。

多層パリソンの形状は、膨張可能な幾何学的形状であれば任意でよい。

最内層を構成するポリエステル樹脂層の肉厚に対する外層を構成するSM樹脂層の肉厚比は1/2以下でよい。この比をこれ以上に大きくしても耐ガス透過性の向上はそれ以上あまり期待できなくなる他、かえつて両樹脂層間の接着力が低下したり、またブロー成形時の延伸応力が増大すること等の欠点を生じる。

- 11 -

このことは、本発明において用いるSM樹脂の $T_g$ がポリエステルの $T_g$ に近いことによるもので、上記温度範囲にパリソンを加熱することにより効果的に延伸配向させることが出来る。通常の加熱速度の場合パリソンの表面温度が上記温度範囲であれば延伸可能である。

予熱温度が $(T_g+15)^{\circ}\text{C}$ 未満の場合には、冷延伸によるマイクロボイドが容器に発生し、パール調外観を呈して失透することから好ましくない。また $(2T_g+15)^{\circ}\text{C}$ を越える場合には、外層のSM樹脂が結晶化による失透をおこし延伸が困難になる他、樹脂層間の圧着性も乏しくなることから好ましくない。

該多層パリソンを膨張延伸させる場合の延伸倍率は、たて方向に1~4倍、よこ方向に2~7倍必要であり、とりわけ面積延伸倍率(たて方向の延伸倍率 $\times$ よこ方向の延伸倍率)で5~18倍が樹脂層間の圧着性および透明性の点から特に好ましい。

以上は、ポリエステル樹脂を内層とし、SM樹

- 18 -

この多層パリソンを射出成形法により得る場合、多層パリソンを構成する各樹脂層の肉厚は通常0.1~5mmであり、内層および外層の合計の厚みは1~8mm、好ましくは2~6mmである。各層の肉厚が0.1mmよりも薄い場合には、樹脂が金型内を流動するのが困難となり、又合計の肉厚が8mmを越える場合は多層パリソンを成形する際に失透が生じたり、吹込みに要する圧力が極めて高くなること等から好ましくない。多層パリソンを多層押出成形機により製造する場合は各樹脂層の厚みを、射出成形法で製造する場合に比べて薄く出来るが、2軸延伸吹込成形後の容器としての形体を保持するためには各樹脂層の厚みが通常0.1~4mm必要である。

このようにして得られた多層パリソンを延伸可能な温度範囲に加熱し、吹込金型内で膨張延伸せしめて2軸配向した容器を製造するが、この際の延伸可能な温度とは、内層を構成するポリエステル樹脂の $(T_g+15)^{\circ}\text{C}$ 以上、 $(2T_g+15)^{\circ}\text{C}$ 以下であり、とりわけ90~150 $^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

- 12 -

脂を外層とした多層容器の製造法についてであるが、両層の耐層間剝離を一層向上させる目的でカルボニル基含有の変性ポリオレフィン系樹脂(たとえばデュボン社製、サーリンA)等を接着剤層として形成することも出来る。

又、本発明容器は更に種々の性能、例えば撥水性、撥油性、耐摩耗性、耐擦過傷性、制電性、耐候性等の性能向上のため従来フィルムや一部のガラスやボトル等に行われている表面コート処理、吹付処理等を行い、一層の性能向上をはかることもできる。なお、この時容器の表面処理はパリソン段階で行つてもよく、又ブロー成形後の完成容器に行つてもよいことはいうまでもない。

以下、実施例により本発明を説明する。また、本発明で測定した主な特性の測定法を以下に示す。

- (1) ポリエステル樹脂の固有粘度 $[\eta]$ ；フェノール/テトラクロロエタン=8/4(重量比)混合溶媒を用いて80 $^{\circ}\text{C}$ で測定した。
- (2) SM樹脂の相対粘度 $\eta_{rel}$ ；樹脂1gを9.6%硫酸100mlに溶解し、25 $^{\circ}\text{C}$ で測定した。

- 14 -

(3) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) ; パーキンエルマー社製 DSC-1B を用い、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度下に測定した。

(4) 融点 ( $T_m$ ) ; 同上

(5) 屈折率 ; アツペ屈折率計に偏光板を装着し、 $25^\circ\text{C}$  でナトリウム D 線を用いて測定した。軸、周方向 (いずれも平面方向) の屈折率をそれぞれ  $n_x$ ,  $n_y$  また厚み方向の屈折率を  $n_z$  とし、 $\frac{n_x + n_y}{2} - n_z = \Delta n$  (複屈折度) を算出して、配向の程度を検知した。

(6) 透明度および曇度 ; 東洋精機社製ヘーズメータ-S を使用し、JIS-K6714 に準じ次式より算出した。

$$\text{透明度} = (T_s / T_1) \times 100(\%)$$

$$\text{ヘーズ} = \frac{T_4 - T_s \cdot (T_s / T_1)}{T_s} \times 100(\%)$$

$T_1$  ; 入射光量

$T_s$  ; 全光線透過量

$T_3$  ; 装置による散乱光量

$T_4$  ; 装置とサンプルによる散乱光量

- 15 -

層 : 外層 =  $8.5 \text{ mm} : 1.5 \text{ mm}$  である。なお、パリスンの成形は、日本製鋼所製 N-95 型射出成形機を用い、又 2 軸延伸吹込成形は、東洋紡績株式会社総合研究所で試作した成形機を用いて行つた。

得られた中空容器の形状は、いずれもビザールびん形状のもので実施例 1~4、比較例 1~2 は全長  $265 \text{ mm}$ 、胴部外径  $80 \text{ mm}$ 、内容積  $1000 \text{ ml}$  の容器であり、比較例 3 においては全長  $200 \text{ mm}$ 、胴部外径  $80 \text{ mm}$ 、内容積  $700 \text{ ml}$  の容器である。

各例ごとの成形条件を表-1に、又得られた容器の性能を表-2に示す。

表 - 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
	内層	外層	内層	外層	内層	外層	内層	外層
シリンダー型試作機								
ホッパ-和より								
射出圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )								
ゲージ圧								
射出保圧時間 (秒)								
冷却時間 (秒)								
金型温度 (°C)								
パリスン寸法 (mm)								
延伸								
長さ								
内厚								
延伸ロッドの移動速度 (cm/秒)								
圧縮気体圧 (kg/cm <sup>2</sup> )								
延伸速度 (°C)								
延伸方向 (a)								
延伸方向 (b)								
面状性 (a×b)								

- 17 -

- 181 -

- 18 -

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	実施例 4	比較例 3
透明度 (%)	87	87	85	瓶 形 で き ま す			
屈 率 (%)	20	18	23				
融点 (°C)	13	14	16				
水蒸気透過量 (g/m <sup>2</sup> ・24hr・atm)	0.6	0.8	0.8				
水蒸気透過量 (g/m <sup>2</sup> ・24hr)	0.084	0.066	0.058		0.044	0.104	0.024
引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	1486	1106	907		768	1886	598
引張延伸率 (%)	2014	1443	1254		912	2522	688
引張破断強度 (%)	54	76	111		188	38	240

- 19 -

その際圧着性の向上により機械的物性の向上も期待することができる。

実施例 5 ～ 8 および比較例 4 ～ 8

外層を構成する S M 樹脂として S M - 1 組成に分子量 4000 のポリエチレングリコール 2.5 重量 % を共重合して得られた  $\eta_{rel}=2.85$ 、 $T_m=285$  °C、 $T_g=78$  °C のポリメタキシリレンアジバミド (S M - 2 という) を使用する以外は実施例 1 ～ 4、比較例 1 ～ 8 と同様にして中空容器を得た。なお、実施例 5 ～ 8 および比較例 4 ～ 8 で行った成形条件は、それぞれ実施例 1 ～ 4 および比較例 1 ～ 8 に対応し、表 1 に示した通りである。

得られた容器の性能を表 - 8 に示す。

表 3

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 4	比較例 5	実施例 8	比較例 6
透 明 度 ( % )	87	86	86	瓶 形 で き ま す	72	88	82
屈 率 ( % )	38	4.9	5.5		38	23	55
融 点 ( ° C )	15	1.5	1.8		26	13	29
水 蒸 気 透 過 量 ( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}$ )	0.8	0.8	0.9		0.9	0.6	0.9
水 蒸 気 透 過 量 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ )	0.080	0.068	0.055		0.041	0.111	0.022
撓 屈 折 度 $\Delta n$							
引張強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	1288	1100	820		754	1890	598
引張延伸率 ( % )	1855	1503	1194		896	2486	666
引張破断強度 ( % )	78	84	88		192	38	228

- 22 -

表から明らかなように、本発明による実施例 1 ～ 4 によつて得られた容器はいずれも高い透明性と優れた耐ガス透過性および機械的物性を有していた。


これに対し、延伸温度が低過ぎる比較例 1 は伸長に要する応力が著しく大きく、延伸吹込工程でバリソンが破損したり、型通りの賦形ができなかつたりあるいは賦形できたとしてもボトルの外観が著しくパール調を呈し実用に供し得ないものとなつた。また延伸温度が高過ぎる比較例 2 はバリソンの加熱工程でバリソン表層が結晶化による失透を生じ、更に十分な配向効果も得られないことから、落下衝撃強さ等の物性も不足する等の欠点を有していた。

更に面積延伸倍率が 5 倍以下の比較例 8 は、各樹脂層間の圧着力が不充分であり、落下衝撃により層間剥離現象を生じる欠点を有していた。このように延伸倍率の小さいときはポリエステル樹脂層と S M 樹脂層との間に接着剤層を設けて層間剥離の欠点を解決することが出来る。

- 20 -

- 21 -

- 182 -

昭和55年3月14日  


特許庁長官 川 原 能 雄 殿

実施例5～8および比較例4～8は、それぞれ対応する実施例1～4および比較例1～8と同様の結果を与えた。

すなわち、実施例5～8により高い透明性と優れた耐ガスバリアー性および機械的物性をもつた容器が得られたが、比較例4～8では本発明の目的を充たす商品価値のある容器は得られなかつた。

得られた容器表面に不飽和シラン化合物を主体とした不飽和単量体を塗布して硬化させたり、不飽和シランを主体とした不飽和単量体からなる重合体を塗布したり、エポキシシラン化合物、アルコキシシラン化合物、有機チタン化合物、シリコン樹脂、弗素樹脂等を塗布して耐水性、耐擦過傷性を改良することができる。

特許出願人 東洋紡績株式会社

- 28 -

正する。

(2) 明細書、第11頁、下から6行目「※」を「1」と訂正する。

## 1 事件の表示

昭和55年特許願第8202号

## 2 発明の名称

耐ガス透過性に優れた多層容器およびその製造法

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜二丁目1番9号

(316) 東洋紡績株式会社

代表者 宇 野 收

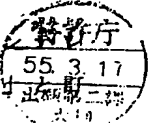


## 4 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 5 補正の内容

(1) 明細書、第5頁、8行目「ポリエチレフタレート」を「エチレンテレフタレート」



- 1 -